

JP2000155981

Title:
OPTICAL MEMORY ELEMENT

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical memory element that utilizes a phenomenon where photoluminescence intensity increases when excitation light is applied and the function of the assembly of a luminous fine particle for indicating photoluminescent intensity before storage when light is applied again after being stored for a long time at a dark place without allowing light to be applied, namely for indicating storage, and further extremely improves the increase rate of the luminous intensity of the luminous fine particle, or extremely extends the storage or retention time of the luminous intensity being increased once. **SOLUTION:** An optical memory element is provided with the assembly of a luminous fine particle having a function for increasing and/or storing a photoluminescence intensity as a function of the application time or the dose of excitation light. In the optical memory element, an organic compound containing at least one type of element being selected from the 15-family or 16-family of a periodic table is contained in at least one portion of the surface of the luminous fine particle.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-155981

(P2000-155981A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
G 1 1 B 7/24	5 2 2	G 1 1 B 7/24	5 2 2 A	5 D 0 2 9
	5 1 1		5 1 1	
	5 1 6		5 1 6	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-326339	(71) 出願人	000003968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成10年11月17日(1998.11.17)	(72) 発明者	前之園 信也 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司 Fターム(参考) 5D029 JA01 JA04 JC01

(54) 【発明の名称】 光メモリ素子

(57) 【要約】

【課題】 励起光を照射するとフォトルミネッセンス強度が増加する現象と、光照射せずに暗所にて長時間保存した後再び光照射すると保存前のフォトルミネッセンス強度を示す、つまり記憶しているという発光性微粒子の集合体の機能を利用し、さらに該発光性微粒子の発光強度の増加率を著しく向上させ、又、一旦増加した発光強度の記憶もしくは保持時間を著しく延長させることができる光メモリ素子を提供する。

【解決手段】 フォトルミネッセンス強度を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加及び／又は記憶させることができる機能を有する発光性微粒子の集合体を有する光メモリ素子であって、該発光性微粒子の表面の少なくとも一部に周期表の第15族若しくは第16族から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する有機化合物が存在する光メモリ素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトルミネッセンス強度（以下「発光強度」と称する）を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加及び／又は記憶させることができる機能を有する発光性微粒子の集合体を有する光メモリ素子であって、該発光性微粒子の表面の少なくとも一部に周期表の第15族若しくは第16族から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する有機化合物が存在することを特徴とする光メモリ素子。

【請求項2】 発光強度を増加させる時間が1秒以上である請求項1に記載の光メモリ素子。

【請求項3】 発光強度の増加率が初期の発光強度に対して1.1倍以上である請求項1または2に記載の光メモリ素子。

【請求項4】 77K以上の温度における発光強度の記憶時間が1秒以上である請求項1～3のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項5】 発光性微粒子の集合体における発光性微粒子の平均粒子間距離が該微粒子直径の2～10倍である請求項1～4のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項6】 発光性微粒子が0.5～100nmの粒径を有するものである請求項1～5のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項7】 発光性微粒子が無機化合物である請求項1～6のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項8】 発光性微粒子が有機化合物である請求項1～6のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項9】 発光性微粒子が金属酸化物である請求項1～7のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項10】 発光性微粒子が半導体である請求項1～9に記載の光メモリ素子。

【請求項11】 有機化合物の量が発光性微粒子に対して1～50重量%である請求項1～10のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項12】 有機化合物が界面活性剤である請求項1～11のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項13】 有機化合物が有機リン化合物である請求項1～11のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項14】 有機化合物が硫黄含有化合物である請求項1～11のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項15】 固体基板上に発光性微粒子の集合体を含有する膜を一層以上有するものである請求項1～14のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項16】 固体基板上に発光性微粒子の集合体を含有する膜及び有機化合物からなる膜をそれぞれ一層以上有するものである請求項1～15のいずれかに記載の光メモリ素子。

【請求項17】 発光性微粒子の集合体を含有する膜の膜厚が該ナノ粒子の直径以上1mm以下である請求項15または16に記載の光メモリ素子。

【請求項18】 有機化合物からなる膜の膜厚が0.5nm～1cmである請求項16に記載の光メモリ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光メモリ素子に関する。詳しくは、励起光を照射するとフォトルミネッセンス強度が増加する現象と、光照射せずに暗所にて長時間保存した後再び光照射すると保存前のフォトルミネッセンス強度を示す、つまり記憶しているという現象（併せて以下「TDLM」（Time Dependent Luminescence and Memory）と称する）を応用したものであり、さらに増加または記憶したフォトルミネッセンス強度を光照射により減少させることができるという機能を有する光メモリ素子に関する。これらの光メモリ素子は複数回の書き込み及び消去が可能となるので、情報記録媒体、ディスプレイ、撮像素子、画像処理素子、メモリ性複写、積分型光センサ、マルチチャネルプロセッサなどに応用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来の発光素子においては、時間に関して変化しない発光特性が利用されてきた。この不変性の物理的理由はエネルギー準位間の非常に早い遷移過程にある。この遷移過程は量子力学によって規定され、キャリア（電子および正孔）または励起子と光子（光子）との相互作用を反映する。これらの相互作用（光—電気変換または電気—光変換）が極狭い空間（原子または分子のスケール）で非常に早く行われるならば、発光強度の変動も極めて早いものとなる。従ってこのような場合における発光強度は通常の時間スケールから見れば変化しない。

【0003】従来の発光素子として、典型的には実用上ほとんどの応用例においてナノ粒子以外の材料物質、例えばポリマー（Herron et al., Buetje et al.）、ガラス（Naoe et al.）、液体などのマトリクス（連続相）中にナノ粒子が埋め込まれた系が強調されてきている。中でも液体は通常ナノ粒子のフォトルミネッセンス・スペクトルの測定や発光色の可視化などの場合に用いられる（例えば、Dabbousi, B. O., et al., J. Phys. Chem., 101, 9463 (1997)）。

【0004】また、ナノ粒子を用いた発光素子／媒体および光プロセッシング素子／媒体も開示されているがいずれも時間に関して変化しない発光特性を基礎としたものであった。これらの全ての場合において、ナノ粒子（またはそれらのクラスター）は各々遠く離れて存在しており、励起光照射時には孤立した単一の発光体として振る舞うものである。このような構造は発光媒体、レントゲン写真に用いられる光導電性材料（Herron et al.）などの媒体に多く利用されている。

【0005】ナノ粒子の素子への応用のためには、固体基板上へのナノ粒子膜もしくは層の堆積によって得られ

る高密度集積が重要である。これら半導体ナノ粒子の薄膜は発光素子(LED) (Alivisatos et al.)、光電変換素子 (Greenham, N. C., et al., Phys. Rev. B, 54, 17628 (1996))、超高速ディテクター (Bhargava)、エレクトロルミネッセンス・ディスプレイおよびパネル (Bhargava, Alivisatos et al.)、ナノ構造メモリ素子 (Chen et al.)、ナノ粒子配列からなる多色デバイス (Dushkin et al.) に応用されている。これら応用例のほとんどの場合においてナノ粒子は薄膜中で相互に近接しており、ある条件下では粒子間相互作用による新しい(単一粒子には見られない)光物性を示す。そのような光物性とは、例えば粒子配列(ナノ粒子結晶 (Murray et al.) またはパターンニングされたナノ粒子膜 (Dushkin et al.)) の発光波長遷移(発光ピークのレッドシフト)などである。この発光波長遷移は高密度に集積したナノ粒子間における励起状態の長距離共鳴輸送に起因している (Kagan et al.)。

【0006】しかしながら従来の発明では上記のような粒子間相互作用による効果を素子や媒体の機能として積極的に活用しているわけではない。その理由の一つとしては、ナノ粒子の膜が(微視的に)明確な構造を持っていない、及び/または、一様でないということが考えられる。もう一つの理由として、本来的な粒子間相互作用は電場による著しい相互作用(エレクトロルミネッセンス)によって打ち消されてしまっている (Alivisatos et al.)、ということが挙げられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述した従来の知見に対して、我々は今回高密度に集積・配列したナノ粒子の薄膜における集団的機能を初めて積極的に利用した。その集団的機能とはナノ粒子膜における上述したTDL M機能であり、このことによって照射領域と非照射領域のフォトルミネッセンス強度比(コントラスト)を利用したナノ粒子膜上へのイメージ(像)形成が可能となる。我々は空間的に配列したナノ粒子群の特異な光物性を対象にしているが、これは原子・分子の物性ともバルクの物性とも単一ナノ粒子の物性とも異なり、発光強度の時間変化は数オーダー大きくなる(典型的には数十分)。ナノ粒子配列構造における非常に長い時間スケールの遷移過程の明確な物理的根拠は現時点ではまだ定かでないが、この現象に基づいた明白な応用として撮像および画像処理が一例として挙げられる。

【0008】ここで、従来技術と本願発明において応用されたTDL M現象との相違点について説明する。これまで全ての応用例は光子(光子)と外部電場の相互作用によってキャリア(電子および正孔)を生成すること、またはその逆である、キャリアの再結合によるフォトン生成を目的としてきた。我々の場合にはTDL M現象を利用して、レーザー発振における光ポンピング (Sze, S. M., "Physics of Semiconductor Devices",

Wiley, New York, 1981) と似ている。これは励起子または電子・正孔対の生成および輸送を介した光-光変換である。電子・正孔対の生成および輸送は電気光学結晶 (Valley et al.) やポリマー (Sutter et al.) などのフォトリフラクティブ素子/媒体において観察されている。空間的に周期的な光照射と外部場を与えることによりキャリア(電子および正孔)の空間的分離が起こり、その空間分布に伴う屈折率の変化がこれらのフォトリフラクティブ素子/媒体におけるイメージ記録原理となっており、一般にダイナミックホログラフィーと呼ばれる (Peyghambarian et al., Nature, vol. 383, 1996, 10 October, p 481)。TDL M現象における励起子またはキャリアの輸送は、イメージからの異なる波長(色)の発光に繋がり、フォトリフラクティブ現象とは異なる現象である。

【0009】半導体ナノ結晶に見られるホールバーニング効果 (Naoe et al.) とTDL M現象との相違については以下の通りである。通常、ホールバーニング効果は例えばガラスのようなマトリクス(連続相)中にある程度粒径分布を持ったナノ粒子が孤立して分散された系に観察される。単色(単一波長)のレーザー光照射によって、その波長に対応した特定の粒径のナノ粒子群のみが励起され、不均一に広がった吸収スペクトル中のレーザー光の波長にスペクトルホールを掘ることができる。この効果を利用したメモリ素子が提案されているが、我々の場合との相違点は以下の3点である。1) ホールバーニングは吸収を利用しているのに対し、TDL Mは発光を利用している。2) ホールバーニングの場合、一定の光束の励起光によるポンピングの際、系内の励起子またはキャリアの総量は変化しないが、TDL Mではそれらの再結合の総量が増加している。3) ホールバーニング現象におけるスペクトルホールの緩和時間は室温では一般に非常に早く、数msec以下であるが、TDL Mでは室温で数時間のオーダーである。

【0010】その他として、単一の量子ドットに観察された現象で、断続的発光(蛍光)が挙げられる (Nirmal et al., Nature, 383, 802 (1996))。孤立した単一CdSeナノ粒子に連続的にレーザー光を照射して励起するとナノ粒子からの発光が明滅する(特性時間0.5秒程度)という現象であるが、一旦消光した後に再開された発光の強度は常に一定であり変化しない。本発明の目的は、新たに見出されたTDL M機能を応用し、発光強度を増加及び記憶させることの可能な光メモリ素子において、発光強度の増加率及び記憶もしくは保持時間を増大させることができるデバイス構造を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、発光性微粒子と特定の有機化合物とを共存させることにより、上記目的

を達成することができることを見出し本発明に到達した。即ち本発明の要旨は、フォトルミネッセンス強度（以下「発光強度」と称する）を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加及び／又は記憶させることができる機能を有する発光性微粒子の集合体を有する光メモリ素子であって、該発光性微粒子の表面の少なくとも一部に周期表の第15族若しくは第16族から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する有機化合物が存在することを特徴とする光メモリ素子、に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光メモリ素子は発光強度を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加及び／又は記憶させることができる（TDLM）機能を有する発光性微粒子の集合体からなる膜に、TOPOなどの有機化合物を添加もしくは積層され、該発光性微粒子の集合体及び有機化合物が近接して存在するものである。

【0013】上記TDLM機能は、発光性微粒子（以下「ナノ粒子」と称する場合がある）の集合体を有する薄膜を用いた場合、該薄膜が室温かつ空気に触れた状態で、ナノ粒子の薄膜上の励起光が照射された領域からのフォトルミネッセンス（蛍光）強度が照射時間（照射量）の関数として初期の強度に対して数倍まで増加するというものである。このことによりナノ粒子薄膜上の励起光照射領域と非照射領域のフォトルミネッセンス強度の相違（コントラスト）から任意のイメージ（像）を該ナノ粒子薄膜上に形成できる。このような光メモリ効果は、様々な塗布方法によって固体基板上に作製されたナノ粒子薄膜中で相互にナノ粒子が近接した多粒子系の本質的物性である。ナノ粒子薄膜の厚さ、固体基板の材料物質、励起光強度や照射方式（連続的または断続的）などを変えることによってナノ粒子薄膜からのフォトルミネッセンス強度を制御することが可能である。

【0014】また本願発明の光メモリ素子においては、発光強度の増加率及び記憶時間もしくは保持時間を向上し、形成されたイメージを半永久的に記憶、保持または保存することも可能である。本発明において発光強度を増加させる時間は、通常3時間以下、好ましくは、 1×10^{-6} 秒～1時間程度であり、発光強度の増加率は初期の発光強度に対し、通常1.1倍以上、好ましくは5～100倍程度である。

【0015】また、発光強度の持続、保持又は記憶時間は77 K以上の温度において1秒以上、好ましくは1時間以上、さらに好ましくは24時間以上である。本発明において対象となるTDLM機能を有する発光性微粒子の大きさは、通常、粒径が0.5～100 nm、好まし

くは0.5～50 nm、さらに好ましくは1～10 nmである。この粒径が大き過ぎるとバルクの性質となってしまう、小さ過ぎると原子または分子そのものになってしまう。

【0016】このTDLM材料を形成するナノ粒子の種類としては、特に限定されず所定サイズの微粒子であればよいが、例えば、CuCl等のI-VII族化合物半導体、CdS、CdSe等のII-VI族、In-As等のIII-V族化合物半導体、IV族半導体等の半導体結晶、TiO₂、SiO、SiO₂等の金属酸化物、蛍光体、フラーレン、 dendrimer等の無機化合物、フタロシアニン、アゾ化合物等の有機化合物からなるもの、またはそれらの複合材料等が挙げられる。

【0017】なお、本発明の目的を損なわない範囲で、これらナノ粒子の表面を化学的あるいは物理的に修飾しても良く、また界面活性剤や分散安定剤や酸化防止剤などの添加剤を加えても良い。このようなナノ粒子はコロイド化学的な手法、例えば逆ミセル法（Lianos, P. et al., Chem. Phys. Lett., 125, 299 (1986)）やホットソープ法（Peng, X. et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 7019 (1997)）によって合成することができる。

【0018】本発明の光メモリ素子は、上記発光性微粒子（ナノ粒子）の集合体であって、該発光性微粒子の表面の少なくとも一部に周期表の第15族若しくは第16族から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する有機化合物が存在するものである。本発明において用いられる上記元素を含有する有機化合物としては、帯電性の高いものが好ましく、例えば低分子有機化合物として、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

【0019】

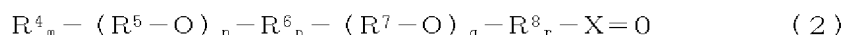
【化1】



【0020】一般式（1）中、Xは周期表第15族の元素、即ち、N、P、As、Sb、Biのいずれかを表し、R¹～R³はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアルキルアリール基を表し、炭素数は1～20であるのが好ましい。また、これらの他、水素原子でもよい。さらにこれらのR¹～R³は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。また上記の他、下記一般式（2）で表される化合物を用いることができる。

【0021】

【化2】



一般式（2）中、m、n、p、q及びrはそれぞれ0又は1の整数であり、Xは上記一般式（1）におけるXと同じであり、R⁴～R⁸は上記一般式（1）におけるR

¹～R³とそれぞれ同じ基を表す。

【0022】具体的な化合物として、例えばトリオクチルホスフィンオキシド（TOPO）、トリオクチルフォ

スフィン (TOP) 等の有機リン化合物が挙げられる。これらの他、ドデシルアミン等の窒素含有化合物、オクチル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、デシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等のアルキルアリールスルホン酸金属塩、ジブチルスルホコハク酸ナトリウム (エアロゾル IB)、ジペンチルスルホコハク酸ナトリウム (エアロゾル AY)、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (エアロゾル MA)、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム (エアロゾル OT) 等のスルホコハク酸ジアルキルエステル塩、チオフェノール等の硫黄含有化合物が挙げられる。

【0023】またポリイミド系樹脂、 dendrimer 等の高分子化合物も用いることができる。さらに上記化合物の他に、一般に用いられる界面活性剤を用いても良い。上記化合物の中では、特に TOPO、TOP 等の有機リン化合物を用いるのが好ましい。上記有機化合物は1種類を用いてもよいし、2種以上の併用も可能である。

【0024】本発明において上記有機化合物は、発光性微粒子の重量に対して、通常 0.01~100 重量%、好ましくは 1~50 重量%、更に好ましくは 1~20 重量%である。この量が少なすぎると TDL M 効果が低減、即ち発光強度の増加率及び記憶時間が減少する、という傾向がある。また多すぎると発光性微粒子の集合体を膜形成した際に、膜内に含まれる発光性微粒子の体積分率が減少し、膜としての発光強度自体が減少する、という傾向がある。

【0025】上記有機化合物は、TDL M 膜本来の発光を保持する目的のためには、発光材料の発光波長帯域にまたはその付近に顕著な発光または吸収を示さない材料物質であることが好ましい。このような有機化合物を微粒子表面に有する発光性微粒子の製造方法としては、例えば以下のような方法が挙げられる。

【0026】1) 逆ミセル法: AOT (エアロゾル OT) などの界面活性剤によって W/O エマルジョン (例えば水-ヘプタン系等) を形成し、その逆ミセル中を反応場として CdS や CdSe などの化合物半導体のナノ粒子を合成する方法。

【0027】2) ホットソープ法 (TOPO 法): TOPO を高温で溶解させ、その中に金属イオンを含む Stock Solution を注入し核発生を起こさせ、TOPO による表面被覆によって核成長及び凝集を防ぎながら化合物半導体のナノ粒子を合成する方法。これらの方法によれば、合成された発光性微粒子の表面に有機化合物が化学吸着もしくは物理吸着、あるいは配位した状態のものを製造することができる。

【0028】さらに、上記の方法で合成された発光性微粒子の懸濁液に有機化合物を追添加するか、あるいは微粒子表面の有機化合物を除去することにより、微粒子表面の有機化合物の存在量を変化させても良い。この有機

化合物の存在量を変化させるか、あるいは種類を変えることにより、得られる発光性微粒子の集合体の発光強度を任意に調整することが可能である。

【0029】また上記以外の方法により合成された微粒子表面に有機化合物を有さないナノ粒子を用いる場合には、上記発光性微粒子と有機化合物とを混合その他の方法により接触させることによって、表面に有機化合物を有する発光性微粒子を得ることができる。本発明の光メモリ素子の態様の一例としては、任意の固体基板上に上記有機化合物を微粒子表面に有する発光性微粒子の集合体を含む膜 (以下「TDL M 膜」ということがある) が一層以上形成された構造を挙げることができる。

【0030】TDL M 膜内において、上記有機化合物は発光性微粒子表面に結合して存在するものの他に、微粒子に結合することなく微粒子間もしくは微粒子群の周囲にフリーの状態で存在していても良い。本発明中において用いられる固体基板としては、通常、ポリマー、紙などの有機、またはガラス、金属、金属酸化物、シリコン、化合物半導体などの無機の固体物質である。TDL M 膜本来の発光を保持する目的のためには、発光材料の発光波長帯域にまたはその付近に顕著な発光を示さない材料物質であることが好ましい。なお本発明の目的を損なわない範囲で、該固体基板表面を疎水性や親水性に表面改質することもできる。また TDL M 機能によって記憶もしくは保持されたイメージを消去することも可能にする目的のためには、上記固体基板上に光導電性材料からなる薄膜を設けたものを基板として用いてもよい。

【0031】本発明においては、固体基板上に TDL M 膜とは別に、TDL M 膜の少なくとも一方に有機化合物のみからなる膜 (発光性微粒子を含まない膜) をそれぞれ1層以上積層しても良い。さらに本発明の目的を損なわない範囲で、該 TDL M 膜表面に反射防止膜や絶縁性材料膜を積層させても良い。

【0032】上記 TDL M 膜の厚さは特に限定されるものではないが、通常、発光性微粒子の直径以上 1 mm 以下、好ましくは発光性微粒子の直径 ~ 100 μ m の薄膜である。また、TDL M 膜内において、発光性微粒子はある程度以上の密度で存在するのが好ましい。その意味から該 TDL M 膜における個々の発光性微粒子間の平均粒子間距離は、通常微粒子直径の 10 倍以内の範囲であり、さらには粒子直径の 2 倍以内の範囲であることが好ましい。この平均粒子間距離が大き過ぎると発光性微粒子は集団的機能を示さなくなる。

【0033】有機化合物からなる膜を TDL M 膜と積層する場合は、有機化合物からなる膜の膜厚は、通常、0.5 nm ~ 1 μ m、好ましくは 10 nm ~ 500 μ m である。上記 TDL M 膜は、例えばナノ粒子を溶媒に分散させたサスペンションに必要に応じてさらに上記有機化合物を溶解させたサスペンションを固体基板上に塗布・乾燥することによって得ることができる。この際の塗

布方式としてはスピンコーティング法、ディップコーティング法（浸漬塗布）法、ウェットティング・フィルム（液膜）法、スプレーコーティング法、インクジェット法、ラングミュア・プロジェット法などを用いることができる。

【0034】該サスペンション中のナノ粒子の濃度は特に限定されるものではなく、塗布方式および望まれる膜（層）構造もしくは粒子配列構造および膜（層）厚によって異なる。例えばスピンコーティング法の場合であればナノ粒子の濃度や回転速度を変化させることによってナノ粒子薄膜の膜厚を変えることができる。また該サスペンション中の有機化合物の濃度は特に限定されるものではなく、塗布方式および望まれるTDLM機能の仕様（例えば増加率（初期発光強度に対する飽和発光強度の比）や増加の特性時間）によって異なる。なお本発明の目的を損なわない範囲で、該有機化合物は1種類もしくは複数種類のものを該サスペンション中に混合溶解させてもよい。

【0035】またここで用いられる対象となる溶媒は、通常、水、メタノール、エタノール、トルエン、ヘキサン、ピリジン、クロロホルムなどの液体であり、ナノ粒子を分散させることのできる性質のものが好ましい。また有機物を混合させた膜を得る目的のためには該有機物を溶解させることのできる性質のものが好ましい。また乾燥した固体のTDLM膜を得る目的のためには揮発性であることが望ましい。

【0036】本願発明においては固体基板上にあらかじめパターンニング（例えば親水性・疎水性表面によるパターン）を施しておくことによって上述したようなナノ粒子薄膜の幾何学形状を任意に制御することも可能である。なお本発明の目的を損なわない範囲で、該サスペンションに分散安定剤や酸化防止剤などの添加剤、またはポリマー、塗布・乾燥過程でゲル化する材料などのバインダーを加えても良い。

【0037】このようなパターンニングされた、もしくははされていない（一様な）ナノ粒子薄膜は前述のような著しいTDLM効果を示す。適当な波長の光によってナノ粒子薄膜を（連続的または断続的に）励起することによって、膜からのフォトルミネッセンス強度は励起光照射時間の関数として増加していく。特別な処理を施さなくとも膜上の励起光照射領域の増加したフォトルミネッセンス強度は室温で少なくとも数時間保持される。光や熱的、電気的、化学的、磁氣的、機械的などの外場を与えることによって増加したフォトルミネッセンス強度を減少させる（消去）ことも可能である。膜厚、固体基板の材料物質、励起光強度や照射方式（連続的または断続的）などを変えることによってナノ粒子膜からのフォトルミネッセンス強度を制御することが可能である。

【0038】本発明の光メモリ素子は、発光性微粒子の表面に前記有機化合物を存在させることにより、前述し

たTDLM機能を効率よく発現させることができる。即ち、励起光照射による発光強度の（時間もしくは照射量の関数としての）増加率を著しく向上させ、又、一旦増加した発光強度の記憶もしくは保持時間を著しく延長させることができる。

【0039】上述したようなTDLM機能の著しい向上の、考えられる機構の一つとして以下のような機構が挙げられる。CdSe、CdSのようなボーア半径の比較的大きい（例えばCdSeは5.6 nmである）化合物半導体のナノ粒子の場合、励起光照射によってナノ粒子内に生成した励起子の量子閉じ込めの状態はボーア半径よりも該ナノ粒子径が小さければ電子・正孔個別に閉じ込めを受ける。我々の実施例における3.4 nmの粒径のCdSeナノ粒子場合はこの電子・正孔個別に閉じ込めに相当する。このナノ粒子に連続的に励起光を照射するとAuger ionizationによって電子はナノ粒子周囲のマトリクス（連続相）へ注入される（Nirmal et al., Nature, 383, 802 (1996)）。我々の実施例におけるコロイド化学的手法（Peng, X. et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 7019 (1997)）によって合成したCdSeナノ粒子表面はTOPO分子によってその表面が被覆されており、それらのナノ粒子を固体基板上に塗布することによって得た該ナノ粒子の集合体である薄膜中においてはTOPOがそのマトリクスの役目を果たしていると思われる。TOPOへの電子注入過程がTDLM機能を発現しており、初期発光強度と飽和発光強度の比や発光強度の記憶もしくは保持時間が、TOPOの帯電性、即ち電子をどれだけ受容できるかということや電子をどれだけ長い時間保持できるかという性質に依存している、と考えると、ナノ粒子薄膜の表面が露出している場合には水分子などの影響を受けるため帯電性が落ち、TOPOもしくは同様の性質を有した有機化合物を添加もしくは積層することによって帯電性が向上するためにTDLM機能が飛躍的に増大された、即ち、励起光照射による発光強度の増加における増加率が著しく大きくなったと説明される。

【0040】上述したような本発明の光メモリ素子は、該光メモリ素子上の励起光照射領域と非照射領域の発光強度のコントラストが大きいこと、S/N比を高くすることができる。また一旦TDLM機能によって増加した発光強度の記憶時間もしくは保持時間が増大するためROM（リードオンリーメモリ）などの情報記録媒体に適用できる。記憶させた発光強度を減少させ、イメージの消去を可能にする目的のためには前述の光導電性薄膜を設けてもよく、その場合には複数回の書き込み及び消去が可能となるので、リライタブルな情報記録媒体、ディスプレイ、撮像素子、画像処理素子、メモリ性複写、積分型光センサ、マルチチャネルプロセッサなどにも応用することができる。

【0041】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

(CdSeナノ粒子の合成)

・高濃度ストック溶液の作製

室温下、窒素雰囲気中に保たれたグローブボックス中にて、Aldrich社製のセレン粉末（純度99.99%）0.8gを20mlバイアル瓶にとり、これにStrem Chemicals社製のトリ-n-ブチルホスフィン（純度99%）8.0gを加え、数分間ふり混ぜ均一な透明溶液を得た。これに、真空移送法で前もって精製後、グローブボックス中の冷凍庫内に保存されていたStrem Chemicals社製のジメチルカドミウム（純度99+%）2.16gを添加し、数分間ふり混ぜたところ、均一な透明溶液を得た。

【0042】・希釈ストック溶液の作製

室温下、窒素雰囲気中に保たれたグローブボックス中にて、上記高濃度ストック溶液1.0gを20mlバイアル瓶にとり、これにStrem Chemicals社製のトリ-n-ブチルホスフィン（純度99%）4.0gを加え数分間ふり混ぜたところ、均一な透明溶液を得た。このバイアル瓶にセアラムキャップで栓をし、グローブボックス内に保存した。

【0043】・CdSeナノ粒子の合成

25mlの三口丸底フラスコに、Aldrich社製トリオクチルホスフィンオキサイド（TOPO）（純度90%）2gおよびマグネチック攪拌子を入れ、Arガスを30分間流通させ、フラスコ内部をAr雰囲気中に置換した。攪拌開始後、マントルヒーターで内部温度350℃まで昇温した。グローブボックスから上記希釈ストック溶液を取り出し、Ar雰囲気下、5mlシリンジで1.0ml分手し、上記フラスコ内部に0.1秒程度で注入した。フラスコ内部の液は濃い紫色になり、反応が開始したことが確認された。内部温度を270～290℃に保ち、注入から60分後、室温まで冷却し反応を停止した。

【0044】・CdSeナノ粒子の分離

上記フラスコにAldrich社製無水メタノール（純度99.8%）10mlを添加し、5分間攪拌したところ濁った濃い紫色のサスペンションが得られた。このサスペンションの一部または全部を5mlのバイアル瓶数本に移送し、3000rpmで15min遠心分離した。遠心分離後、上澄み液は廃棄し、残った沈殿物に窒素ガスを吹き付け乾燥させた。この様にして約90mgの、平均粒径34オングストロームのCdSeナノ粒子を得た。

【0045】・有機化合物（TOPO）量の発光強度への影響の評価試験

平均粒径3.4nmのCdSeナノ粒子をトルエンに分散させ、濃度5wt%のサスペンションを調整し次にそのサスペンションにTOPOを添加することによってTOPOの濃度が1.75、4.05、5.25、9.65wt%のサスペンションを調整した。ここでTOPO濃度1.75wt%のサンプルはTOPOの添加を行っていない時の濃度である。つまりナノ粒子の合成・分離の過程でナノ粒子の表面を被覆しているものと分離精製しきれずナノ粒子中に混在しているフリーなTOPOの元素分析を行った結果得られた値（ナノ粒子中の約35wt%）である。これらのサスペンションの100μlをガラス基板の上にスピコートし薄膜を形成した。スピコートは回転数3000rpmで行った。スピコート時間（基板が回転している時間）は10minであった。乾燥は風乾24時間、減圧乾燥24時間（室温）で行った。このようにして得られたガラス基板上のCdSeナノ粒子薄膜の発光強度の時間変化を蛍光光度計で測定した。励起光には波長400nmの光を用い、1時間連続的にサンプルに照射した。発光強度の増加は下記の現象論的な式（1）によって表され、実験データをフィッティングすることによって発光強度の増加率及び時定数を求めた。

【0046】

【数1】

$$(I - I_0) / (I_{\infty} - I_0) = 1 - \exp(-t/\tau) \quad \dots (1)$$

（式（1）中、 $(I_{\infty} - I_0)$ は発光強度の増加率を、 (τ) は時定数をそれぞれ表す。）

【0047】発光強度の増加率及び時定数はTOPO濃度（ C_{TOPO} ）の増加と共に増大した（図1）。ここでIは発光強度、 I_0 は初期発光強度、 I_{∞} は飽和発光強度である。該CdSeナノ粒子薄膜の発光波長は全て570nmである。

【0048】応用例1

TDL効果によって記録または記憶されたイメージのS/N比を増大させる、及び／又は記憶時間もしくは保

持時間を著しく延長させることのできる光メモリ素子の情報記録媒体などへの応用例として図2にその原理を示す。図2aにおいて固体基板2上にナノ粒子及び有機化合物の混合薄膜1を塗布した構造を用いる。有機化合物の性質を調整することによって、励起光照射によってナノ粒子薄膜中に記録または記憶させたイメージの高いコントラスト（S/N比）及び／又は長時間の記憶もしくは保持を実現し、半永久的もしくは永久的な保存が可能

となる。これは図2 b、cに示すようなナノ粒子薄膜3と有機化合物膜4の交互積層構造の光メモリ素子においても同様である。

【0049】

【発明の効果】本発明の光メモリ素子は、励起光を照射するとフォトルミネッセンス強度が増加する現象と、光照射せずに暗所に長時間保存した後再び光照射すると保存前のフォトルミネッセンス強度を示す、つまり記憶しているという発光性微粒子の集合体の機能を利用したものであり、該発光性微粒子の表面に特定の有機化合物を存在させることにより、励起光照射による発光強度の（時間もしくは照射量の関数としての）増加率を著しく向上させ、又、一旦増加した発光強度の記憶もしくは保持時間を著しく延長させることができる。従って、情報記録媒体、ディスプレイ、撮像素子、画像処理素子、メモリ性複写、積分型光センサ、マルチチャネルプロセッサなどに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）ガラス基板上にスピンコーティングによって作製したCdSeナノ粒子と様々な濃度のTOPOの混合薄膜に波長400nmの励起光を1時間連続照射して測定した発光強度の時間変化。このCdSeナノ粒

子薄膜の発光波長は570nm。図中の実線は式（1）によってフィッティングを行った結果である。

（b）図1 aにおけるフィッティングの結果得られた増加プロセスの特性時間 τ の逆数をTOPOの濃度に対してプロットしたグラフ。

（c）図1 aにおけるフィッティングの結果得られた増加プロセスの増加率（初期発光強度と飽和発光強度の差）をTOPOの濃度に対してプロットしたグラフ。

【図2】（a）固体基板2上にナノ粒子及び有機化合物の混合薄膜1を塗布した構造を示す模式図。

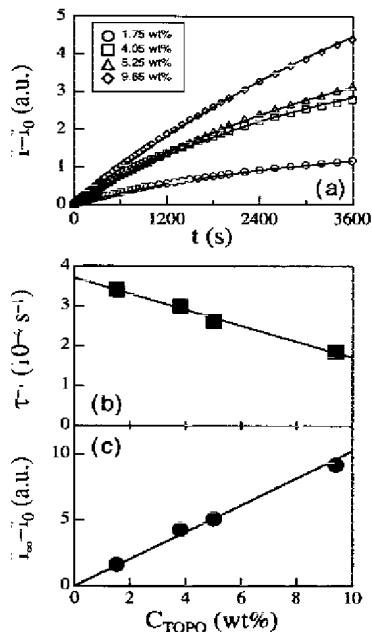
（b）固体基板2上に有機化合物薄膜4が形成され、該有機化合物薄膜4上にナノ粒子薄膜3が形成された積層構造を示す模式図。

（c）固体基板2上にナノ粒子薄膜3が形成され、該ナノ粒子薄膜3上に有機化合物薄膜4が形成された積層構造を示す模式図。

【符号の説明】

- 1 ナノ粒子と有機化合物の混合薄膜
- 2 固体基板
- 3 ナノ粒子薄膜
- 4 有機化合物薄膜

【図1】



【図2】

